

## Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçaranduba

## Characterization of activated carbon produced from sawdust massaranduba

João Rodrigo Coimbra Nobre<sup>1</sup>, Jonnys Paz Castro<sup>2</sup>, Maria Lúcia Bianchi<sup>3</sup>,  
Willian Miguel da Silva Borges<sup>4</sup>, Paulo Fernando Trugilho<sup>5</sup>,  
Jordão Cabral Moulin<sup>2</sup> e Alfredo Napol<sup>6</sup>

---

**Resumo**

Este trabalho objetivou avaliar as características do carvão ativado (CA) produzido a partir de resíduos da indústria madeireira da Amazônia. Resíduos de madeira da maçaranduba [*Manilkara huberi* (Ducke) Chevalier] foram coletados, caracterizados quimicamente (ABNT-NBR14853, NBR7989 e NBR13999), transformados em carvão ativado via processo de carbonização (500°C, 1,65°C.min<sup>-1</sup>, por 30 min) e ativados via processo físico (850°C, 10°C.min<sup>-1</sup>, por 60 min) com CO<sub>2</sub> (150ml. min<sup>-1</sup>) e, em seguida, caracterizados as propriedades adsorventes dos CA pelo método BET, química da superfície, isothermas e cinéticas de adsorção (azul de metileno e fenol). Os resultados demonstraram que o CA preparado têm microporosidade elevada, apresenta certa quantidade de mesoporos e área superficial de 697,30 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; o CA possui alta capacidade de adsorção em relação às isothermas de azul de metileno (acima de 900 mg.g<sup>-1</sup>) e fenol (acima de 250 mg.g<sup>-1</sup>). A espécie possui potencial bastante promissor para utilização na produção de carvão ativado de alto valor agregado. Estudos complementares devem ser realizados sobre os parâmetros de carbonização e de ativação a fim de otimizar a produção e qualidade do carvão ativado.

**Palavras-chave:** carvão ativado, *Manilkara huberi*, resíduos, adsorção.

**Abstract**

This study evaluated the characteristics of activated carbon (AC) produced from sawdust from the timber industry of the Amazon region. Sawdust from massaranduba [*Manilkara huberi* (Ducke) Chevalier] were collected, characterized chemically (ABNT-NBR14853, NBR7989 and NBR13999), transformed into activated carbon through carbonization process (500°C, 1.65°C.min<sup>-1</sup>, for 30 min) and activated via physical process (850°C, 10°C.min<sup>-1</sup> for 60 min), CO<sub>2</sub> (150 ml.min<sup>-1</sup>) and then the adsorbent properties of the AC by the BET isotherm and kinetics of adsorption (methylene blue and phenol) were determined. The results demonstrated that the AC presents a high microporosity; shows a certain amount of mesopores with a the superficial area of 697.30 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; the AC presents a high adsorption capacity in relation to the isotherms of methylene blue (above 900 mg.g<sup>-1</sup>) and phenol (above 280 mg.g<sup>-1</sup>). It was concluded that the species possesses quite a promising potential for use in the production of activated carbon with high added value. Additional studies are being conducted on the parameters of carbonization and activation in order to optimize the production and quality of activated carbon.

**Keywords:** activated carbon, *Manilkara huberi*, residues, adsorption.

---

<sup>1</sup>Professor Assistente do Departamento de Tecnologia e Recursos Naturais. UEPA - Universidade do Estado do Pará, Centro de Ciências Naturais e Tecnologia. Rodovia PA 125, s.n., Campus Universitário - 68628-557 - Paragominas, PA.- Email: [rodrigonobre@hotmail.com.br](mailto:rodrigonobre@hotmail.com.br).

<sup>2</sup>Doutorando em Ciência e Tecnologia da Madeira. UFPA - Universidade Federal de Lavras. Departamento de Ciências Florestais - Campus Universitário - Caixa Postal 3037 - 37200-000 - Lavras, MG. Email: [jonnys\\_33@hotmail.com](mailto:jonnys_33@hotmail.com); [jordao\\_cm@hotmail.com](mailto:jordao_cm@hotmail.com).

<sup>3</sup>Professora do Departamento de Química. UFPA - Universidade Federal de Lavras. Caixa Postal 3037 - 37200-000 - Lavras, MG. Email: [bianchi@dqf.ufpa.br](mailto:bianchi@dqf.ufpa.br).

<sup>4</sup>Doutorando em Química. Pós-graduação Multicêntrico. UFPA - Universidade Federal de Lavras - Caixa Postal 3037 - 37200-000 - Lavras, MG, 37200-000. E-mail: [ocadil@hotmail.com](mailto:ocadil@hotmail.com).

<sup>5</sup>Professor Titular do Departamento de Ciências Florestais. UFPA - Universidade Federal de Lavras - Caixa Postal 3037 - 37200-000 - Lavras, MG, 37200-000. Email: [trugilho@dcf.ufpa.br](mailto:trugilho@dcf.ufpa.br).

<sup>6</sup>Pesquisador Científico. CIRAD - Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement - Montpellier, Hérault, France - E-mail: [alfredo.napoli@cirad.fr](mailto:alfredo.napoli@cirad.fr).

## INTRODUÇÃO

A região Amazônica é uma das principais produtoras de madeira tropical do mundo, sendo que a exploração e processamento industrial de madeira estão entre suas principais atividades econômicas (OIMT, 2011).

O setor madeireiro está ligado diretamente à economia de dezenas de municípios da Amazônia. Em 2009, na Amazônia legal, foram identificadas 2.226 empresas madeireiras. Essas empresas juntas extraíram em torno de 14,2 milhões m<sup>3</sup> de madeira nativa, o equivalente a 3,5 milhões de árvores por ano. A indústria madeireira gerou uma receita bruta de aproximadamente R\$ 4,94 bilhões, equivalente a U\$ 2,27 bilhões, sendo que desse total o estado do Pará foi o que mais contribuiu, com 44% do valor (IMAZON, 2010).

Contudo, o processamento dos 14,2 milhões de m<sup>3</sup> em tora resultaram apenas na produção de 5,8 milhões de m<sup>3</sup> de madeira serrada. Grande parte (72%) dessa produção é madeira serrada com baixo valor agregado que atende os mercados locais através de ripas, tábuas, e similares. Outros 15% são transformados em madeira beneficiada com algum grau de agregação de valor, ao qual é voltado ao mercado internacional através de pisos, esquadrias, madeira aparelhada, etc. O restante (13%) é voltado aos mercados locais e internacionais através de madeira laminada e compensada. Resultando assim em um rendimento médio de processamento de apenas 41%. Assim, 8,4 milhões de m<sup>3</sup> de madeira são qualificadas como resíduos do processamento. Desse total, cerca de 1,6 milhão de m<sup>3</sup> de resíduos são aproveitados na produção de carvão vegetal para uso comercial, outros 2,7 milhões na geração direta de energia e 2 milhões em usos diversos. Os 2,1 milhões de m<sup>3</sup> restantes são caracterizados como resíduos sem nenhum aproveitamento, os quais são queimados ou abandonados como entulho (IMAZON, 2010).

MELO et al. (2012) ao caracterizar e quantificar resíduos de serrarias no estado do Pará, encontram valores de rendimento de tora em madeira serrada de 50%. Esses autores verificaram que uma tora (2,90 m<sup>3</sup>) de madeira da espécie [*Manilkara huberi* (Ducke) Chevalier] rende aproximadamente 45% (1,30 m<sup>3</sup>) e os outros 55% são resíduos, sendo que 18,24% destes resíduos (0,29 m<sup>3</sup>) são caracterizados como serragem.

Nos dias atuais a sociedade globalizada se preocupa com o aspecto ambiental e incentiva

cada vez mais a minimização e a não geração de resíduos. Sendo assim a reutilização e a reciclagem, bem como a recuperação de matéria e energia agregadas aos resíduos podem trazer benefícios ambientais e econômicos.

A primeira possibilidade para o aproveitamento destes resíduos é o uso na queima direta para geração de energia, porém este processo possui baixa densidade energética (energia por m<sup>3</sup>), devido à alta umidade dos resíduos, portanto se faz necessidade de agregar mais valor a estes resíduos de por meio de produtos dotados de melhores qualidades e com mais tecnologia (briquetagens, produção de painéis aglomerados, chapam de partículas e etc.).

De acordo com RIVELA (2006) o aproveitamento de resíduos para produção em produtos com maior valor agregado é uma interessante solução, não apenas para reduzir os impactos ambientais negativos, decorrentes da emissão de gases, como também para gerar trabalho e renda.

Outra possibilidade para agregação de valor a esses resíduos é a produção de carvão ativado (CA), tendo em vista que produção brasileira de CA mostra-se insuficiente frente às reais necessidades do país, que tem que importar o produto devido possuir enormes mercados consumidores, abrangendo empresas de abastecimento de água potável à população, empresas de fármacos, transporte de gases, dentre outras, com inúmeras formas de utilização (BORGES et al., 2003). No ano de 2004 os valores da importação chegaram aproximadamente a 3,2 mil toneladas, representando U\$ 6,5 milhões de dólares, já no ano de 2012 esse valor chegou próximo dos U\$ 20 milhões de dólares (6,5 mil toneladas). No ano passado (2013) os valores chegaram a atingir aproximadamente 23,2 milhões de dólares (7,5 mil toneladas), deixando assim o Brasil com déficit na balança comercial para carvões ativados (MDIC ALICE WEB, 2014).

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo de estrutura porosa e apresenta pequena quantidade de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligado aos átomos de carbono. É um material que tem área superficial específica e porosidade elevada, conferindo-lhe a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida como gasosa (GORGULHO et al., 2008). Ele possui alta capacidade de adsorção, possibilitando sua utilização na recuperação de produtos químicos, remoção de compostos orgânicos e metais, remoção de contaminantes presentes em meio aquoso, em processo de purificação,

desodorização do ar, tratamento d'água, refino do açúcar, como suporte para catalisadores e outros (SCHETINO JR. et al., 2007).

Na produção de CA podem ser utilizados diferentes precursores de origem vegetal, animal e mineral. As matérias-primas mais utilizadas para a fabricação de CA são carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfa, resíduos de petróleo e ossos de animais, entre outras. Atualmente, podem ser utilizados vários materiais abundantes, renováveis e de baixo custo, os quais têm alto conteúdo de carbono e baixo conteúdo de compostos inorgânicos (BANSAL et al., 1988).

Mesmo tendo uso frequente, o carvão ativado continua sendo um material de custo elevado. Precursores de biomassa são mais baratos, renováveis e se encontram acessíveis abundantemente (DIN et al., 2009). A utilização de resíduos de madeira (serragem) para produzir carvão ativado é vantajosa, pois, além da disponibilidade e baixo custo, o mesmo já se encontra na forma de pó, possuindo uma área superficial específica inicial maior. Outra vantagem na utilização do resíduo é a grande quantidade de matéria-prima para a indústria de carvão ativado e a grande demanda pelo produto (COUTO et al., 2012).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi produzir carvão ativado de resíduos de *Manilkara huberi* e verificar as propriedades do carvão produzido.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Matéria-prima

Foram utilizados resíduos de madeira (serragem) da espécie Maçaranduba [ *Manilkara huberi* (Ducke) Chevalier] provenientes de uma empresa localizada na região metropolitana de Belém - Estado do Pará, Brasil.

A serragem bruta foi coletada, classificada e peneirada em jogo de peneiras com aberturas de 0.420, 0.250, 0.149, 0.074 e 0.053 mm, após o peneiramento a serragem foi colocada em saco plástico e acondicionada em sala de climatização, em condições de temperatura de  $20 \pm 2$  °C e umidade de  $65 \pm 3\%$ , até atingir massa constante, com umidade média de 12%. Também foi realizada a distribuição granulométrica após o peneiramento para verificação do rendimento em cada peneira.

Para as análises químicas de quantificação da lignina (LIG %), componentes secundários totais (extrativos - Ext %) e constituintes inorgânicos (minerais - CZ %), foi utilizada a fração

retida na peneira de 60 mesh, proveniente do processo de peneiramento, realizadas de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT NBR 14853, NBR 7989 e NBR 13999 de 2003 e 2010. A determinação do teor de holocelulose (Holo %) foi feita pela diferença, equação 1.

$$\text{Holo (\%)} = 100 - \text{LIG \%} - \text{Ext \%} - \text{CZ (\%)} \quad (1)$$

### Preparação do Carvão Vegetal

Para a produção dos carvões vegetais foram utilizadas as serragens que passaram pela peneira com abertura de 0,420 mm e ficaram retidas na peneira com abertura de 0,250 mm. Utilizaram-se aproximadamente 80g de serragem por cada pirólise, sendo distribuída dentro de quatro cadinhos de porcelana no reator de pirólise.

Em seguida as serragens foram pirolisadas em forno tipo mufla, adaptado para essa atividade, do Laboratório de Bioenergia do DCF/UFLA. A taxa de aquecimento utilizada foi de  $1,65^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , indicada para produção de carvão vegetal e em temperatura final de  $500^\circ\text{C}$ , com tempo de residência de 30 minutos na temperatura final. O resfriamento ocorreu de forma natural e gradativa após o forno atingir a temperatura final de carbonização. Também foi medido o rendimento gravimétrico da carbonização.

### Preparação do Carvão Ativado

A ativação física dos carvões vegetais foi realizada em forno elétrico do tipo cilíndrico, em atmosfera de  $\text{CO}_2$ . O processo de ativação dos carvões foi realizado à temperatura final de  $850^\circ\text{C}$ , taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , tempo de residência na temperatura final de 1 h e fluxo de  $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ . Foi utilizado aproximadamente 1 g de carvão vegetal precursor em cada barqueta de porcelana, sendo sete barquetas por ativação, conseguindo assim obter quantidade suficiente de CA para realização das análises. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Catálise e Química Ambiental do Departamento de Química - DQI da UFLA.

### Análise elementar dos materiais

Para quantificação dos teores de Carbono (C %), Hidrogênio (H %), Nitrogênio (N %) e Enxofre (S %) dos resíduos de madeiras, carvões vegetais e carvão ativado foi realizado a análise elementar (CHNS-O), por meio de um analisador simultâneo de elementos (Elementar Vario Micro cube). O teor de Oxigênio (-O %) foi obtido

por diferença dos demais elementos e da quantidade de minerais (CZ %) presentes nas serragens de madeira da maçaranduba, equação 2.

$$-O (\%) = 100 - C \% - H \% - N \% - S \% - CZ \% \quad (2)$$

## Caracterização do Carvão Ativado

### Área superficial BET

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos carvões ativados produzidos foram obtidas a 77 K em um equipamento AUTOSORB-1 (Quantachrome). A área superficial específica (S<sub>BET</sub>) foi determinada a partir da isoterma de adsorção, usando o método multiponto BET - Brunauer/Emmett/Teller (BRUNAUER et al., 1938). A faixa de pressão relativa utilizada foi a descrita pelo manual de operação do aparelho autosorb1 para carvão ativado (QUANTACHROME, 2006). O volume de poros e distribuição foi obtido a partir da isoterma de adsorção/dessorção de Nitrogênio, utilizando o modelo de teoria para densidade funcional para poros e fendas - DFT (DUNNE et al., 2010; WEBB; ORR, 1997).

### Testes de Adsorção

Para os testes de adsorção dos CAS foram utilizados compostos orgânicos (azul de metileno e fenol). As isotermas de adsorção foram obtidas usando 10 mg de CA em 10 mL das soluções com diferentes concentrações (25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg.L<sup>-1</sup>), que foram mantidos sob agitação a 100 rpm por 24 horas à temperatura ambiente (25 ± 2 °C). A determinação da concentração de equilíbrio foi realizada por meio de espectroscopia de UV-Visível (Applied Biosystems, modelo SP-2000 de UV) para o azul de metileno (λ = 665 nm) e fenol (λ = 270 nm). Já para cinética de adsorção foram utilizados 10 mg de carvão ativado e 10 mL de soluções de azul de metileno e fenol, na concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup>. Em intervalos predeterminados (0; 5; 10; 15; 30; 60; 120; 180; 360; 540; 1.200; 1.440 e 2.880 minutos), alíquotas das soluções foram retiradas e suas concentrações determinadas utilizando um aparelho UV-visível (Biosystems, modelo SP-2000 UV). O estudo da cinética de adsorção foi realizado para a determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção.

### Análise dos grupos funcionais (titulação potenciométrica)

Para a determinação de alguns grupos químicos presentes na superfície dos carvões foi utiliza-

do o método de Boehm. Esse método consiste na titulação do carvão com diferentes reagentes para identificar os grupos superficiais (BOEHM, 1994).

Foi utilizado um titulador potenciométrico Metrohm modelo Titrand 888. A metodologia utilizada baseia-se no uso de reações da química orgânica para a caracterização dos oxigênios quimiossorvidos na superfície do carvão ativado, como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas (BOEHM 1994).

### Morfologia Superficial

As eletromicrografias da serragem de maçaranduba, carvão vegetal e carvão ativado, para visualização da alteração na morfologia superficial desses materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25 kV. As amostras foram montadas sob uma plataforma de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla faces e em seguida, cobertas com uma fina camada carbono em evaporador Balzers SCD 050.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Granulometria

A distribuição granulométrica (peneiramento) das serragens teve maior rendimento na peneira com abertura de 0.250 mm = 31,99% Tabela 1. Observa-se que o maior rendimento por granulometria estão nos materiais que ficam retidos nas peneiras de 0.420, 0.250 e 0,149 mm, salientando para o maior rendimento na peneira de 60 mesh, indicando um bom resultado, pois é uma das granulometrias mais utilizadas para análises químicas e produção do CA pulverizado.

### Características Químicas e Elementares da Matéria-prima

Na análise química, foram encontrados valores médios de 34,68% de lignina, 7,36% de extrativos e 69,41% para holocelulose, Tabela 1.

Os resultados da análise de minerais indicaram baixo teor de cinzas, em menos de 0,33%. A análise elementar CHNS-O revelou que a serragem da espécie maçaranduba possui relativamente elevado teor de carbono (maior que 49,54%), Tabela 2. Esses valores foram semelhantes aos encontrados e relatados em literatura por (SANTANA; OKINO, 2007), indicando que este material possui características químicas e quantidade de carbono suficiente para se preparar carvão ativado. A quantidade de carbo-

**Tabela 1.** Densidade, composição química e rendimento granulométrico (peneiramento) da serragem de maçaranduba.  
**Table 1.** Density, chemical composition, elemental composition and grading yield (screening) of sawdust massaranduba.

Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Composição química (%)			
	Holocelulose	Lignina	Extrativos	Minerais
1,07	69,41	34,68	7,36	0,33
Rendimento granulométrico (%)				
0.420 mm	0.250 mm	0.149 mm	0.074 mm	0.053 mm
30,29	31,99	25,12	9,2	1,34

no no material demonstra o potencial que este possui para se tornar uma estrutura carbonácea altamente porosa. É importante ressaltar que matérias-primas com maiores teores de carbono e menores teores de cinzas podem ser consideradas mais aptas na produção de carvão ativado (CHEN et al., 2013). Portanto os resultados sugerem que a serragem utilizada como precursor é adequada para a produção de carvão ativado.

### Rendimento Gravimétrico da Carbonização

Nota-se que o rendimento foi consideravelmente alto (acima de 30%) quando se comparada ao rendimento em carvão de madeira sólida, Tabela 2. Isto se deve ao fato da espécie possuir alto teor de lignina, o que dá mais resistência ao material durante o processo de carbonização e também ao alto teor de carbono presente no material. Outro fator é o teor de oxigênio, Tabela 2, que também contribui para o rendimento em carvão, o menor teor de oxigênio possibilita menor combustão do material durante seu processo de carbonização.

### Características do Carvão Vegetal e Carvão ativado

A quantidade de carbono presente em matérias primas derivadas de biomassa, demonstra o potencial para se tornar uma estrutura carbonácea altamente porosa. O carvão vegetal produzido possui alto teor de carbono (79,67%) e o carvão ativado produzido possui alto teor de carbono (84,87%), conforme observado na Tabela 2.

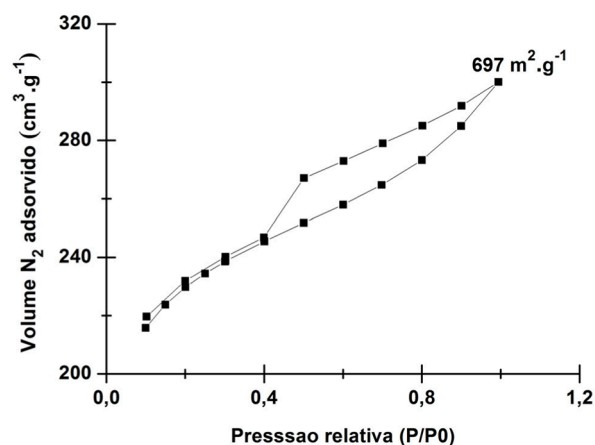
Esses valores são devidos à ativação física que utiliza altas temperaturas (850°C) e o fluxo de CO<sub>2</sub>, liberando uma maior quantidade de compostos por volatilização. Quando comparados aos materiais precursores, nota-se que o teor

de carbono aumenta e os teores de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre foram reduzidos nos carvões produzidos. Isto ocorre devido à liberação de substâncias voláteis durante a pirólise, a qual pode resultar na eliminação dos elementos não carbonados (AVELAR et al., 2010). COUTO et al. (2012), ao utilizar serragem de eucalipto na preparação de carvão ativado com CO<sub>2</sub>, encontrou teor de carbono de 89,3% e 8,61% de oxigênio.

### Área Superficial BET

O CA de Maçaranduba apresentou área superficial de 697,30 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; volume total de poros de 0,986 cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup>; volume de microporos de 0,621 cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup>; volume de mesoporos de 0,317 cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup> e volume de macroporos de 0,048 cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup>.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para espécie apresentou elevada adsorção de N<sub>2</sub> em baixas pressões relativas, indicando assim que a natureza do carvão é predominantemente microporosa, Figura 1.



**Figura 1.** Isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio, a 77 K, para carvão ativado de maçaranduba.

**Figure 1.** Isotherms of adsorption/desorption of Nitrogen at 77 K for activated of massaranduba carbon.

**Tabela 2.** Rendimento gravimétrico do carvão vegetal e ativado da maçaranduba e composição elemental dos materiais.  
**Table 2.** The gravimetric yield of charcoal and activated carbon of massaranduba and elemental composition of materials.

Materiais	Rendimento (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)
Serragem	-	49,54	6,31	0,67	0,01	43,14
Carvão Vegetal	33,35	79,67	2,69	0,55	0,03	16,73
Carvão Ativado	77,69	84,87	1,15	1,83	0,04	11,78

C= carbono, H= hidrogênio, N= nitrogênio, S= enxofre, -O= Oxigênio obtido por diferença

Os carvões ativados microporosos proporcionam alta capacidade de adsorção de moléculas de dimensões pequenas, como exemplo, gases e diversos tipos de solventes. No entanto, o CA de *Manilkara huberi* também apresentou um considerável volume de mesoporos. Este desenvolvimento de mesoporos pode estar associado à “destruição” das paredes internas existentes entre dois microporos, devido à alta taxa de velocidade e temperatura de ativação ( $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}/850^{\circ}\text{C}$ ), somado a estrutura anatômica (vasos, poros, fibras, pontoações, etc.) da serragem, tornando-os assim somente em um poro de dimensão maior.

O desenvolvimento de mesoporosidade é mais desejável do que a produção de microporos para aplicações em fase líquida, tais como a adsorção de ácidos orgânicos (YANG, 2003). O CA de Maçaranduba quantidade e volume de mesoporos satisfatórios, quando comparado a valores encontrados na literatura, de outros carvões. Os diferentes valores para áreas de superfície e comportamento diferentes nas porosidades dos carvões ativados podem ser atribuído às características anatômicas dos materiais estudados (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). COUTO et al. (2012) ao produzirem carvão ativado fisicamente a partir de serragem de eucalipto, encontraram área de  $528,33 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e características de um carvão ativado microporoso. Com isso pode-se ressaltar que mesmo espécies de madeiras com densidades mais elevadas podem alcançar áreas superficiais mais altas do que espécies de menor densidade.

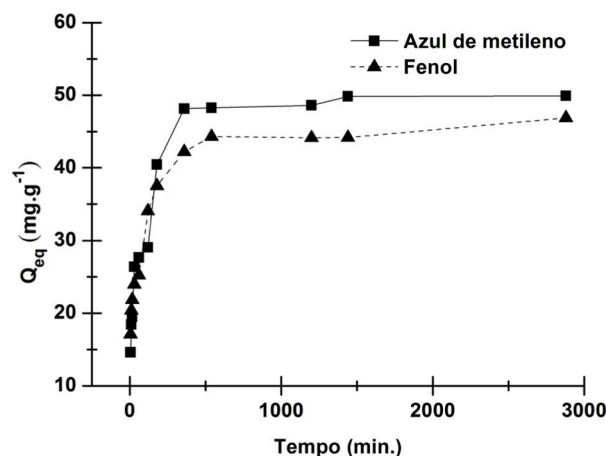
### Testes de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção mostra uma rápida adsorção (15 min) dos compostos azul de metileno e fenol para todos os carvões, isso ocorre devido ao preenchimento dos sítios ativos do adsorvente, atingindo o equilíbrio após 60 minutos de adsorção, Figura 2.

Essa velocidade em que ocorreu a adsorção pode está relacionada com os sítios de adsorção disponíveis na superfície do carvão, seguido de um processo mais lento (BUENO; CARVALHO, 2007). A remoção dos compostos pelo CA foi bastante elevada, removendo quase 100%, provavelmente devido à área superficial ( $697,30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), química de superfície e a quantidade significativa de mesoporos encontrados.

O corante catiônico azul de metileno é muito utilizado como um composto modelo para a adsorção de compostos orgânicos de tamanho médio, em soluções aquosas (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005). A isoterma de ad-

sorção deste composto no CA é mostrada na Figura 3. O CA mostrou-se altamente eficiente na adsorção de azul de metileno. A elevada adsorção (acima de  $900 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ ) pelo CA pode estar relacionada à quantidade significativa de mesoporos e microporos secundários presentes nesses materiais, haja visto que a presença de mesoporos é relatada como fator determinante para adsorção de moléculas médias e grandes, como é o caso da molécula de azul de metileno (BESTANI et al., 2008; XUN et al., 2007).



**Figura 2.** Cinéticas de adsorção de Azul de metileno e Fenol em CA de maçanduba (10 mg de CA; 10 mL de solução em concentração de 50 ppm; temperatura ambiente).

**Figure 2.** Kinetics of adsorption of Methylene blue and Phenol in AC of massaranduba (10 mg of AC, 10 mL of solution in a concentration of 50 ppm; ambient temperature).

Os parâmetros de Langmuir e Freundlich para os compostos azul de metileno são apresentados na Tabela 3. O CA apresentam alta adsorção capacidade de azul de metileno com o máximo de adsorção de  $921,49 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ . Comparando-se o  $R^2$  ( $Q_e$  vs  $C_e$ ) valores para a os modelos de Langmuir e Freundlich, o CA é mais ajustado para o modelo de Freundlich.

O CA não entrou em equilíbrio (saturou) após 24 horas, indicando assim que, mesmo utilizando-se concentrações acima de  $1000 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$ , ele iria continuar com o processo de adsorção das moléculas de azul de metileno até entrar em equilíbrio e saturar, não conseguindo mais adsorver a solução. Isso mostra a eficiência do CA preparado a partir de resíduos de *Manilkara huberi*, que pode ser capaz de remover soluções altamente concentradas e obter remoção completa dessas.

SMALL et al. (2012) ao caracterizarem carvão ativado fisicamente a partir de “oil sands coke”, encontraram baixos valores de remoção de azul de metileno em seus carvões, variando de  $2-9 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ , com área de superfície de  $577,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .



Estes autores associam a baixa adsorção devido às características microporosas encontradas nos carvões produzidos. BRUM et al. (2008) encontraram adsorção máxima de azul de metileno em carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café, de aproximadamente de 188,7 mg.g<sup>-1</sup>.

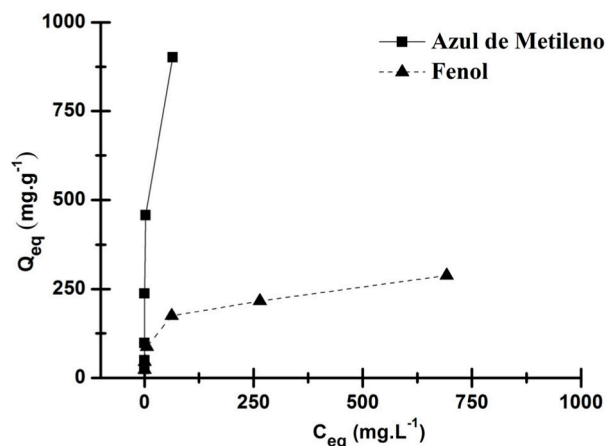
COUTO et al. (2012), ao utilizarem serragem de eucalipto na produção de carvão ativado, encontraram valor de adsorção de 32 mg.g<sup>-1</sup>, abaixo dos encontrados neste trabalho.

O Fenol é empregado como um soluto para estudos de adsorção em fase líquida e também é usado para determinar a área superficial específica de materiais adsorventes e carvões ativados (NEVSKAIA et al., 1999). A adsorção de fenol ocorre em poros com diâmetro menor que 0,7 nm (ultramicroporos) e microporos (diâmetro menor que 2 nm), os quais são maiores que o diâmetro molecular do fenol, que é de 0,62 nm (DAIFULLAH; GIRGIS, 1998). A isoterma de adsorção deste composto no CA está mostrada na Figura 3.

Neste trabalho o CA também apresentou alta capacidade de adsorção para o fenol. O CA preparado com a serragem obteve adsorção máxima superior a 250 mg.g<sup>-1</sup>. Os parâmetros de Langmuir e Freundlich para o composto fenol são apresentados na Tabela 3. O CA apresenta alta capacidade de adsorção para fenol (252,34 mg.g<sup>-1</sup>). Assim como para o azul de metileno, para o fenol, o modelo mais ajustado é o de Freundlich.

Observa-se que estes valores estão associados à natureza microporosa do carvão ativado produzido, quanto maior o volume de microporos existentes maior será a quantidade de fenol adsorvido, devido este ser uma molécula de diâmetro menor que 2 nm. Outro fator a se ressaltar e que pode explicar o alto poder de adsorção de fenol é em relação à química de superfície do carvão ativado e também a quantidade de grupos de oxigênio existentes nestes carvões. Devido isso devem ser realizados estudos mais detalhados para correlacionar a significância destes grupos oxigênicos e química de superfície com a adsorção de fenol. HAMEED; RAHMAN (2008)

estudaram a remoção de fenol em carvão ativado preparados com serragens de rattan e verificaram adsorção máxima de 149,25 mg.g<sup>-1</sup>. DIN et al. (2009) verificaram que a capacidade de adsorção de fenol em carvões ativados de casca de coco foi 205,8 mg.g<sup>-1</sup>.



**Figura 3.** Isotermas de adsorção de Azul de Metileno e Fenol em CA de maçaranduba (10 mg de CA; 10 mL de solução em diferentes concentrações; temperatura ambiente).

**Figure 3.** Isotherms of adsorption of Methylene blue and Phenol in AC of massaranduba (10 mg of AC, 10 mL of solution at different concentrations, ambient temperature).

AVELAR et al. (2010) utilizou fibras de piaçava na preparação de carvões ativados e encontrou resultados para adsorção de fenol em carvão ativado fisicamente com CO<sub>2</sub> de, aproximadamente, 120 mg.g<sup>-1</sup>.

GIRODS et al. (2009) estudaram a caracterização de carvões ativados produzidos a partir de resíduos de painéis de madeira e sua capacidade de adsorção de fenol. O carvão ativado de resíduos de painéis são adsorventes com capacidade máxima de adsorção próxima de 500 mg.g<sup>-1</sup>.

O carvão ativado produzido neste trabalho foi bastante eficiente na adsorção de fenol e azul de metileno, sendo mais eficiente do que muitos carvões ativados obtidos por outros autores, com materiais de diversas naturezas, sendo assim reforça-se a qualidade que resíduos de maçaranduba são fontes promissoras na preparação de carvão ativado.

**Tabela 3.** Parâmetros Langmuir e Freundlich para a adsorção de azul de metileno e fenol dos carvões ativados de maçaranduba.

**Table 3.** Langmuir and Freundlich parameters for the adsorption of methylene blue and phenol of activated carbons of massaranduba.

Compostos	Langmuir			Freundlich		
	$q_{max} (mg.g^{-1})$	$K_L (L.mg^{-1})$	$R^2$	$1/n$	$K_F (mg L^{-1})(L mg^{-1})^{1/n}$	$R^2$
Azul de metileno	921,49	0,431	0,92	0,259	311,67	0,97
Fenol	252,34	0,069	0,92	0,254	54,57	0,98

$q_{max}$  = Quantidade máxima de (mg.g<sup>-1</sup>);  $K_L$  = Constante Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>);

$R^2$  = coeficiente de correlação;  $K_F$  = Constante Freundlich [(mg L<sup>-1</sup>)(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>];  $1/n$  = parâmetro Freundlich

### Análise dos grupos funcionais (titulação potenciométrica)

No método de titulação de Boehm os grupos ácidos presentes na superfície do carvão ativado são neutralizados utilizando bases de forças diferentes, a quantificação dos grupos ácidos ocorre considerando que o NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos e  $\text{NaHCO}_3$  neutraliza apenas carboxílicos, com isso, é possível obter a concentração de cada grupo, pela diferença entre os resultados da titulação (BOEHM, 2002).

O carvão ativado de maçaranduba apresentou a concentração de grupos ácidos presentes na superfície, onde verificou-se uma acidez total de  $1,041 \text{ mmol.g}^{-1}$  e os grupos funcionais presentes em maior quantidade foram os ácidos carboxílicos com  $0,944 \text{ mmol.g}^{-1}$ , seguido por lactônicos com  $0,063 \text{ mmol.g}^{-1}$  e fenólicos com  $0,033 \text{ mmol.g}^{-1}$ .

### Morfologia Superficial

Nas eletromicrografias, observa-se que a morfologia do material precursor (serragem) foi modificada após o processo de carbonização e ativação, Figura 4. Na análise de microscopia eletrônica de varredura analisa-se a superfície porosa que pode ter sido formada pela intensa eliminação de voláteis nas reações secundárias da estrutura da biomassa.

Observou-se também o descolamento de várias fibras em consequência da ativação proposta. Esse descolamento das fibras pode promover um aumento significativo na capacidade de adsorção do CA devido o aparecimento de fissuras entre as fibras, que podem servir de canais de deslocamento para fluídos, levando assim com maior facilidade gases ou líquidos aos meso e microporos, promovendo adsorção de maior quantidade de reagentes. COUTO et al. (2012) também observaram que o número de poros aumenta e a ocorrência de mudanças na morfologia

do carvão vegetal precursor após a ativação. Os autores também verificaram o aumento do número de meso e macroporos após ativação.

SMALL et al. (2012); CHEN; HASHISHO (2012) ao ativarem fisicamente “oil sands coke” também observaram mudança na morfologia superficial do material. Eles observaram que o material bruto possuía um número limitado de cavidades e após a ativação este número de cavidades aumentou, criando-se também grandes fendas no material, provavelmente estendendo-se até a parte interna do coque, com isso fornecendo mais canais para acessar os microporos e mesoporos dentro de uma partícula de coque. Estas mesmas observações foram também encontradas neste trabalho, mostrando assim a criação de espaços vazios, contribuindo assim para uma maior área de superfície e também um aumento do poder de adsorção do carvão ativado.

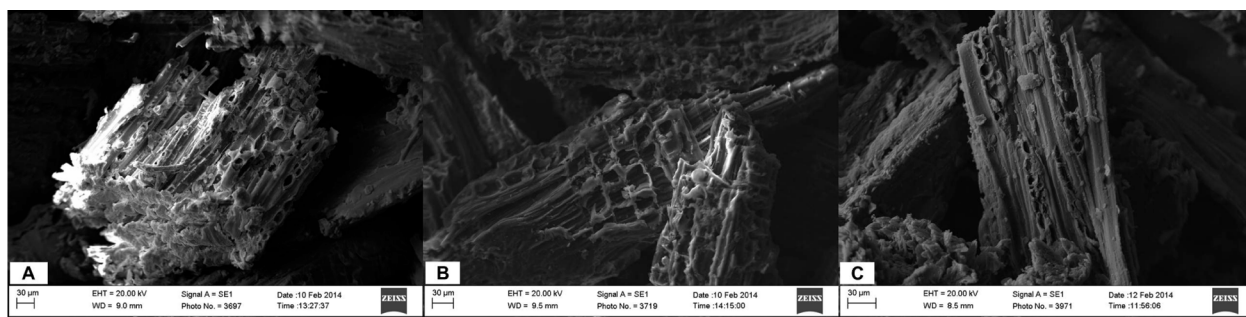
### CONCLUSÕES

As serragens da madeira de maçaranduba apresentam potencial para serem utilizados como precursores na preparação de carvão ativado (CA), utilizando-se a ativação física ( $\text{CO}_2$ ).

Os resíduos apresentam alto rendimento por granulometria, indicando grande quantidade de material a ser utilizado para a preparação de carvão vegetal, para posteriormente ser transformado em carvão ativado, podendo ser aproveitados os materiais nas peneiras com aberturas de 0.420, 0.250 e 0.149 mm. O carvão vegetal apresenta alto rendimento gravimétrico, o que significa uma maior quantidade de material precursor a ser utilizado na ativação.

O carvão ativado possui microporosidade elevada, quantidade significativa de mesoporos e área superficial de  $697 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

O carvão ativado apresentou alta capacidade de adsorção dos compostos azul de metileno e fenol, além de grupos ácidos na sua superfície.



**Figura 4.** Eletromicrografias obtidas em MEV: (A) eletromicrografias da serragem; (B) eletromicrografias do carvão vegetal; (C) eletromicrografias do carvão ativado.

**Figure 4.** Electromicrographs obtained by SEM: (A) electromicrographs of sawdust (B) electromicrographs of charcoal; (C) electron micrographs of activated carbon.



## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas - FAPEAM. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG. Ao Centre de Cooperation Internationale en Recherche Agronomique pour le Devoleppement, CIRAD-France. Também a Serraria Marajoara SA - SEMASA.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7989**: pasta celulósica e madeira - Determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010. 6 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999**: determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro, 2003. 4 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853**: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010. 3 p.
- AVELAR, F. F.; BIANCHI, M. L.; GONÇALVES, M.; MOTA, E. G. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 12, p. 4639-4645, 2010.
- BANSAL, R. C.; DONET, J. B.; STOECKLI, F. **Active carbon**. New York: M. Dekker, 1988. 482 p.
- BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BENSTAALI, B.; BELHAKEM, M.; ADDOU, A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 17, p. 8441-8444, nov. 2008.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, Elmsford, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, Elmsford, v. 40, n. 2, p. 145-149, fev. 2002.
- BORGES, F. M.; SILVA, F. P.; CARVALHO, M. C.; GUALBERTO FILHO, A. Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 23., 2003, Ouro Preto. **Anais...** Ouro Preto: UFOP, 2003. 1 CD-ROM.
- BRUM, S. S. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, 1048-1052, 2008.
- BRUNAUER S., EMMETT P. H., TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-19, 1938.
- BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1911-1918, 2007.
- CHEN, H.; HASHISHO, Z. Fast preparation of activated carbon from oil sands coke using microwave-assisted activation. **Fuel**, v. 95, p. 178-182, 2012.
- CHEN, W.; LIU, X.; HE, R. L.; LIN, T.; ZHENG, Q. F.; WANG, X. G. Activated carbon powders from wool fibers. **Powder Technology**, v. 234, p. 76-83, 2013.
- COUTO, G. M.; DESSIMONI, A. L. A.; BIANCHI, M. L.; PERÍGOLO, D. M.; TRUGILHO, P. F. Use of sawdust *Eucalyptus* sp in the preparation of activated carbons. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 36, n. 1, p. 69-77, jan./fev. 2012.
- DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. **Water Research**, Oxford, v. 32, n. 4, p. 1169-1177, abr. 1998.
- DIN, A. T. M.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1522-1529, jan. 2009.
- DUNNE L. J., MANOS G. **Adsorption and phase behaviour in nanochannels and nanotubes**. New York: Springer, 2010. 295 p.
- GIRODS, P.; DUFOUR, A.; FIERRO, V.; ROGAUME, Y.; ZOULALIAN, A.; CELZARD, A. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterization and phenol adsorption capacities. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, n. 1, p. 491-501, jul. 2009.

- GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. *Carbon*, Elmsford, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, out. 2008.
- HAMEED, B. H.; RAHMAN, A. A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 160, n. 2-3, p. 576-581, 2008.
- IMAZON - INSTITUTO DO HOMEM E MEIO AMBIENTE DA AMAZÔNIA. *A atividade madeireira na Amazônia brasileira: produção, receita e mercados*. Belém: SFB, 2010. 20 p.
- MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. *Activated carbon*. London: Elsevier, 2006. 554 p.
- MDIC ALICE WEB. *Balança comercial para carvões ativados*. Disponível em: Acesso em: 22 jan. 2014.
- MELO, L. E. L.; SILVA, C. J.; LOPES, K. V.; BRITO, P. G. M.; SANTOS, I. S. Resíduos de Serraria do Estado do Pará: Caracterização, Quantificação e Utilização Adequada. *Floresta e Ambiente*, Seropédica, v. 19, n. 1, p. 113-116, 2012.
- NEVSKAIA, D. M.; SANTIANES, A.; MUÑOZ, V.; GUERRERO-RUIZ, A. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. *Carbon*, Elmsford, v. 37, n. 7, p. 1065-1074, 1999.
- OIMT - ORGANIZACIÓN INTERNACIONAL DE LAS MADERAS TROPICALES. *Actualidad Florestal Tropical*, Yokohama, v. 18, n. 3, 2011. 27 p.
- QUANTACHROME. *AUTOSORB1 - Operating Manual*: Boynton Beach: Quantachrome, 2006.
- RIVELA, B.; HOSPIDO, A.; MOREIRA, T.; FEIJOO, G. Life cycle inventory of particleboard: A case study in the wood sector. *International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 11, n. 2, p. 106-113, mar. 2006.
- SANTANA, M. A. E.; OKINO, E. Y. A. Chemical composition of 36 Brazilian Amazon forest wood species. *Holzforschung*, Berlin, v. 61, p. 469-477, ago. 2007.
- SCHETINO JR., M. A.; FREITASK, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Química nova*, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, nov. 2007.
- SMALL, C. C. HASHISHO, Z. ULRICH, A. C. Preparation and characterization of activated carbon from oil sands coke. *Fuel*, v. 92, n. 1, p. 69-76, 2012.
- STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, n. 1-2, p. 79-85, jul. 2005.
- YANG, R. T. *Adsorbents: fundamentals and applications*. New Jersey: K. Wiley. 130 p.
- WEBB, P. A., ORR, C. *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation; 1997. 301 p.
- XUN, Y.; SHU-PING, Z.; WEI, X.; HONG-YOU, C.; XIAO-DONG, D.; XIN-MEI, L.; ZI-FENG, Y. Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v. 310, n. 1-3, p. 83-89, mai. 2007.

Recebido em 21/08/2014  
Aceito para publicação em 09/04/2015